

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Electric double layer capacitor

Patent Number: [EP0867901](#)

Publication date: 1998-09-30

Inventor(s): HARADA GAKU (JP); SAKATA KOJI (JP); KURIHARA JUNKO (JP)

Applicant(s):: NIPPON ELECTRIC CO (JP)

Requested Patent: [JP10275747](#)

Application Number: EP19980105633 19980327

Priority Number(s): JP19970094611 19970328

IPC Classification: H01G9/058

EC Classification: H01G9/00D

Equivalents: [US6031712](#)

Abstract

An aqueous electric double layer capacitor having an excellent wettability with aqueous electrolytic solution, low internal resistance, excellent easiness of forming uniform, thin and wider films and mechanical strength. Activated carbon powder 6, polymeric binder having a hydrophilic group and plasticizer 5 are fully mixed to make a film which is then dried to form an electrode 4. By using a polymer having a hydrophilic group as a binder, wettability between an aqueous electrolytic solution and electrode is improved and contact resistance between electrolysis solution and electrode can be reduced. In addition, by adding a plasticizer, the amount of a polymeric binder required to form a thin type electrode can be reduced, thus enabling an aqueous solution electric double layer capacitor with

low internal resistance. 

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - I2



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 867 901 A2

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
30.09.1998 Bulletin 1998/40

(51) Int. Cl.⁶: H01G 9/058

(21) Application number: 98105633.6

(22) Date of filing: 27.03.1998

(84) Designated Contracting States:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

Designated Extension States:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priority: 28.03.1997 JP 94611/97

(71) Applicant: NEC CORPORATION
Tokyo (JP)

(72) Inventors:
• Kurihara, Junko
Minato-ku, Tokyo (JP)
• Sakata, Koji
Minato-ku, Tokyo (JP)
• Harada, Gaku
Minato-ku, Tokyo (JP)

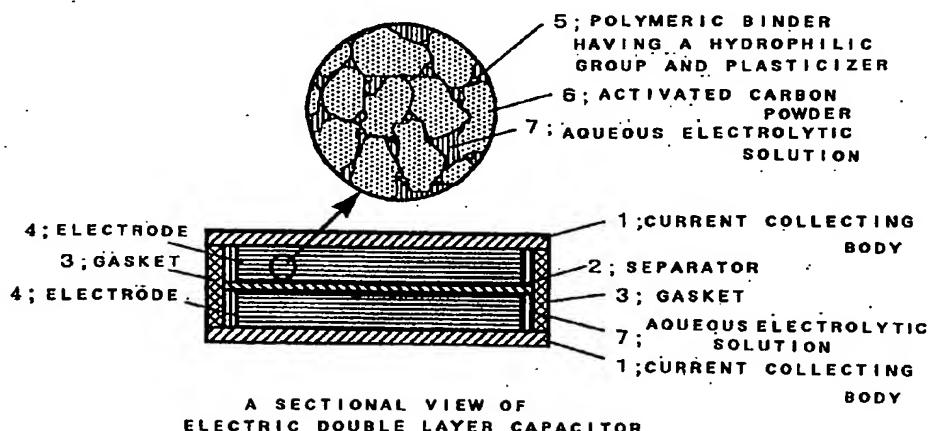
(74) Representative:
Glawe, Delfs, Moll & Partner
Patentanwälte
Postfach 26 01 62
80058 München (DE)

(54) Electric double layer capacitor

(57) An aqueous electric double layer capacitor having an excellent wettability with aqueous electrolytic solution, low internal resistance, excellent easiness of forming uniform, thin and wider films and mechanical strength. Activated carbon powder 6, polymeric binder having a hydrophilic group and plasticizer 5 are fully mixed to make a film which is then dried to form an electrode 4. By using a polymer having a hydrophilic group as a binder, wettability between an aqueous electrolytic

solution and electrode is improved and contact resistance between electrolysis solution and electrode can be reduced. In addition, by adding a plasticizer, the amount of a polymeric binder required to form a thin type electrode can be reduced, thus enabling an aqueous solution electric double layer capacitor with low internal resistance.

F I G. 1



EP 0 867 901 A2

Description**FIELD OF THE INVENTION**

The present invention relates to an electric double layer capacitor and more particularly to an aqueous solution type electric double layer capacitor.

RELATED ART

A conventional electric double layer capacitor is so configured that two electrodes formed of activated carbon are disposed, via an ion permeable membrane film, opposite to each other, on current collecting bodies including an electrically conductive rubber or metallic foil wherein, e.g. diluted sulfuric acid including an electric double layer forming ion such as a sulfuric acid ion is used as an electrolytic solution. There are two types of the electric double layer capacitors; one type of the capacitor uses an electrolytic solution of aqueous solution type such as an aqueous solution of sulfuric acid while the other type of the capacitor uses an electrolytic solution of the organic solution type wherein an electrolyte is added to organic solvent such as propylene carbonate, γ -butyrolactone, acetonitrile, dimethylformamide. The selection of the electrolytic solution for an electric double layer capacitor is of great importance because the performance is dependent on an electrolytic solution to be used. The characteristics of electric double layer capacitors using an aqueous type electrolytic solution and organic solvent type electrolytic solution, respectively, are hereinafter described.

The advantage of the electric double layer capacitor using an aqueous electrolytic solution resides in that the internal resistance of the electric double layer capacitor itself can be made low because of low electric resistance of the electrolytic solution. It is, therefore, suitable to the application wherein high current load discharging is required. In addition, the absorption of moisture in air does not exert influence on the properties of the capacitor, thus allowing simple armor. On the other hand, there is a disadvantage of the electric double layer capacitor using an aqueous electrolytic solution that, because electrolysis of water occurs at 1.23V, allowable voltage (limit) per single cell must be less than the voltage that water electrolysis occurs. For this reason, the allowable voltage of an actual product is set to about 1 volt.

The advantage of the electric double layer capacitor using organic electrolytic solution is that, because of higher allowable voltage of the organic solvent, the allowable voltage per single cell is comparatively high at about 3V. On the other hand, there is a disadvantage that, due to high electric resistance of the electrolytic solution, the internal resistance of the electric double layer capacitor is comparatively high. The absorption of moisture in air causes low allowable voltage or generation of gas caused by water electrolysis, and therefore

high hermetic armor is required to avoid invasion of water during the use.

Activated carbon is usually used as a material for an electrode of an electric double layer capacitor in powder or fiber form.

In case of an electrode using activated carbon powder, it has been used in paste form wherein activated carbon powder is mixed with an electrolytic solution such as an aqueous solution of sulfuric acid. In the case of the electrode using activated carbon powder, the amount of the electrolytic solution must be optimized and pressure must be applied to the electrode in order to maintain contact between activated carbon powder particles.

Furthermore, the capacitor using an aqueous electrolytic solution, especially when it is used in the power application, uses activated carbon powder/carbon composite materials having macropores and micropores which can be obtained by mixing activated carbon powder, polymethyl methacrylate and phenolic resin powder, having them hardened by heat and carbonizing at a high temperature. However, in this method, while the mixture is hardened by heat and carbonized, heat cannot be supplied uniformly, causing the electrode to be curved in the formation process of a thin electrode. As a result, in the case of the electrode using such composite materials of activated carbon powder and carbon, it is difficult to produce an electrode having a thickness of less than several hundreds microns and a wider area.

Additionally, in case of an electrode using activated carbon fibers, because it usually employs an activated carbon textile woven of active carbon fibers, its thickness is large, disabling the formation of an electrode with wide areas. It has been therefore proposed to provide a thin film electrode by a mixture of activated carbon powder and binders.

DISCUSSION ON THE RELATED ART

The conventional electric double layer capacitor produced using a polarizable electrode, conductive adhesive and binder is described and discussed below.

As an example of an electric double layer capacitor using an organic solvent such as propylene carbonate, γ -butyrolactone, acetonitrile, dimethylformamide, methods of forming films from activated carbon and aqueous binders and from activated carbon, aqueous binders and a conductivity provider have been disclosed in JP Patent Kokai JP-A-4-65814.

However, such conventional methods of forming thin film electrodes have following problems. That is, a polymer to be used as a binder is, in general, electrically insulating and, if such a binder is added to an electrode, internal resistance of the electrode becomes large, resulting in an increase in internal resistance of an electric double layer capacitor. It is clear that the reduction in the amount of the binder to be added to activated carbon is desirable, however, a method to reduce the

amount of the binder has not yet so far disclosed. Moreover, it is natural that the contact resistance is dependent on properties of both an electrode and electrolytic solution. However, in the conventional art (as in Patent Kokai described above), the problem of contact resistance has been described only in relation to the organic solvent double layer capacitor, not at all in relation to an aqueous solution double layer capacitor.

Also, there have been examples of methods using a mixture of activated carbon or carbon black and PTFE powder as a polarizable electrode, and a mixture of graphite or carbon black and a binder as a conductive adhesive (in JP Patent Kokai JP-A-62-200715[1987]), or using fibrous carbon as a polarizable electrode and a mixture of graphite or carbon black etc. and a binder as a conductive layer (in JP Patent Kokai JP-A-59-3915[1984]). In these conventional methods, the binder has been used exclusively as a conductive adhesive which serves to adhere an electrode to a current collecting body.

Thus, in the conventional methods relating to an electric double layer capacitor, particularly to an aqueous solution type electric double layer capacitor, there has been no proposal of a method of reducing contact resistance between an electrode and aqueous electrolytic solution as well as internal resistance of a capacitor by improving wettability of the electrode with the aqueous electrolytic solution in the case where activated carbon and polymeric binders are used. Also, the reduction of polymeric binders to be added to form a thin type electrode has not so far been proposed.

As an example of using a polymer having a hydrophilic group as a binder, there have been disclosures wherein a polymer with a hydrophilic group was used for the formation of an internal electrode sheet for a ceramic capacitor (JP Patent Kokai JP-A-8-111346[1996], JP-A-5-97504[1993], JP-A-4-186812[1992], JP-A-3-184206[1991]). However, in these processes, the binder is decomposed by heat and does not exist in the final product because drying and burning are executed following the formation of a green sheet. Thus, in the conventional methods, polyvinyl butyral having a hydrophilic group has been temporarily used as a polymeric binder to maintain handling ability of the green sheet in the production of a ceramic capacitor.

SUMMARY OF THE DISCLOSURE

The followings are a summary of problems of the conventional methods described above.

(1) The first problem is that the conventional aqueous solution type electric double layer capacitors cannot provide an electrode having good wettability with an electrolytic solution and having low contact resistance between the electrolytic solution and the electrode. The reason for this is that a polymer to

be used as a binder, which is required for the formation of a thin type electrode, has a good wettability with an organic solvent but poor wettability with an aqueous solution. This causes a higher increase in contact resistance in an aqueous electrolytic solution compared with that in organic electrolytic solution, resulting in an increase in internal resistance of an electric double layer capacitor.

(2) The second problem is that the resistance of the electrode itself in a thin type electrode with a polymeric binder added becomes high. Due to an increase in resistance of the electrode, internal resistance of the whole capacitor is increased as a result. Such increased internal resistance of the whole capacitor causes degradation of rapid charging property and high current discharging property accordingly. Therefore, the most possible reduction of the amount of polymeric binders to be used for the formation of a thin type electrode is necessary. The reason for that is that, because a polymeric binder is insulating, the addition of such polymeric binders causes the increase in resistance of the electrode itself and in internal resistance of the whole capacitor.

Accordingly, the present invention has been made to overcome problems in the conventional methods. It is an object of the present invention to provide a novel aqueous electric double layer capacitor having excellent wettability with an aqueous electrolytic solution and low internal resistance. It is another object of the present invention to provide an aqueous electric double layer capacitor also having an uniform thickness of a film, wider area of a film, excellent easiness of forming films and mechanical strength.

Further objects of the present invention will become apparent in the entire disclosure.

To achieve above objects, the electric double layer capacitor of the present invention is generally characterized by using an electrode comprising activated carbon powder, a polymeric binder having a hydrophilic group and a plasticizer.

According to an aspect of the present invention, it is characterized by using a polymeric binder selected from polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl butyral, polyvinyl acetate etc. as a polymeric binder having a hydrophilic group;

Also, another aspect of the present invention is characterized by using a plasticizer selected from butylphthalylbutylyglycolate.

Furthermore, a further aspect of the present invention is characterized by using an aqueous solution type electrolytic solution such as sulfuric acid.

BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS

FIG. 1 is a sectional view of the electric double layer capacitor.

PREFERRED EMBODIMENTS

Preferred embodiments of the present invention will be hereinafter described. In a preferred embodiment of the present invention there is provided an electric double layer capacitor using an electrode comprising an activated carbon powder, polymeric binder having an hydrophilic group and a plasticizer. Firstly, the activated carbon powder, polymeric binder having an hydrophilic group (or groups) and a plasticizer are vigorously stirred in an appropriate solvent or liquid and mixed to prepare a slurry. Using the prepared slurry, a thin film electrode sheet with a thickness of about 10 to about 500 μm is produced by a film forming equipment such as a screen printing machine, doctor blade, etc. The thin film electrode sheet obtained is dried at a temperature which will not decompose the polymeric binder having a hydrophilic group and the plasticizer to form an electrode to be used as an aqueous solution type electric double layer capacitor (4, Fig. 1).

The aqueous solution type electric double layer capacitor (4, Fig. 1) comprising said activated carbon (5, Fig. 1), polymeric binder having a hydrophilic group and plasticizer can be prepared by adding a polymeric binder having a hydrophilic group to the activated carbon powder, giving a strong bonding between the activated carbon particles and production of an thin type electrode.

In general, a polymer to be used as a binder has an excellent wettability with an organic solvent but poor wettability with an aqueous solution. Therefore, an aqueous electrolytic solution shows a higher contact resistance between an electrode and electrolytic solution than that of an organic solvent electrolytic solution, causing an increase in internal resistance of the electric double layer capacitor.

However, in the embodiment of the present invention, the wettability between the aqueous electrolytic solution and electrode can be improved by selecting the polymeric binder having a hydrophilic group and by drying the electrode sheet at a temperature which will not decompose the polymeric binder, allowing the polymeric binder to exist even after the electrode sheet has been dried. Thus the contact resistance between the electrode and aqueous electrolytic solution can be reduced.

That is, by using a polymer having a hydrophilic group as a binder, a whole internal resistance of the aqueous electric double layer capacitor can be reduced.

Additionally, since a polymeric binder is insulating in general, the resistance of a thin type electrode per se is increased, if a polymeric binder only is added thereto. The increase in the electrode resistance causes an increase in an internal resistance of the whole capacitor, as a result, degrading rapid charging and high current discharging properties of the capacitor. Therefore, the amount of addition of the polymeric binder for production of the thin type electrode should be as small as

possible.

In a preferred embodiment of the present invention, the amount of the polymeric binder to be added can be reduced by adding a plasticizer, to reduce the internal resistance of the electrode itself accordingly.

Thus, the present invention provides an aqueous electric double layer capacitor having a low internal resistance, an uniform thickness of a film, a wider area of a film, and excellent easiness of forming films and mechanical strength.

Moreover, according to the present invention, the contact resistance between the aqueous electrolytic solution and thin type electrode can be reduced by the polymeric binder having a hydrophilic group. The binder of the present invention is completely different from those as disclosed in JP Patent Kokai JP-A-62-200715(1987) and/or JP-A-59-3915(1984) accordingly.

In the case of conventional polymeric binders having hydrophilic groups disclosed in JP-A-8-111346(1996), JP-A-5-97504 (1993), JP-A-4-186812 (1992) and JP-A-3-184206 (1991), polyvinyl butyral with hydrophilic groups has been temporarily used as a polymeric binder to maintain handling ability of a green sheet in the course of the production of a ceramic capacitor, not used for the electrode in the electric double layer capacitor as disclosed in the present invention, and which are quite different from that of the electric double layer capacitor of the present invention which comprises an electrode and aqueous electrolytic solution comprising activated carbon, polymeric binder and plasticizer as constitution elements of the invention.

In accordance with the present invention, as the electrode sheet is dried at a temperature which will not decompose the polymeric binder, the polymeric binder can serve to unite the activated carbon each other even after the sheet has been dried, thus being effective in not only forming a thin type electrode but also implementing the electric double layer capacitor in the thin form and with low resistance achieved by reduction in the internal resistance of the electrode.

EXAMPLES

The examples of the present invention will be hereinafter described in detail with reference to the accompanying drawings.

In an example of the present invention, activated carbon, a polymeric binder having a hydrophilic group and a plasticizer are stirred vigorously in a solvent and mixed to obtain a slurry with a viscosity of several hundreds to thousands cP. The amount of the polymeric binder to be added preferably amounts 3 to 30% by weight of the activated carbon and the amount of the plasticizer to be added preferably amounts to 0.1 to 10% by weight of the polymeric binder. The solvent used to prepare the slurry is not restricted to any particular one and alcohol solvents such as 1-methoxy-2-propanol, 2-(2-butoxyethoxy) ethanol, etc., as far as the

polymeric binder is soluble therein, may be used.

The 10 to 50 μm , thin film electrode made from the slurry obtained by using a screen printing device, doctor blade, etc., is dried at a temperature which will not decompose polymeric binders and plasticizer to form an electrode sheet.

By forming the electrode sheet, current collecting body (1, Fig. 1), separator (2, Fig. 1) to a specified size and by injecting an aqueous electrolytic solution, an electric double layer capacitor is obtained as shown in Fig. 1. Fig. 1 shows a sectional view of the electric double layer capacitor and a fragmentarily enlarged view of an electrode 4.

Various examples of the present invention are described below.

Example 1

Activated carbon, polyvinyl butyral constituting 7% by weight of the activated carbon as a polymeric binder having a hydrophilic group, butylphthalyl butylglycolate as a plasticizer constituting 0.5% by weight of polyvinyl butyral were vigorously stirred in a solvent and mixed to prepare a slurry.

In the example, a mixture of 1-methoxy-2-propanol and 2-(2-butoxy ethoxy) ethanol was used as a solvent. The solvent is not confined to any one. The viscosity of the slurry prepared was 3000 cP.

The slurry was processed by doctor blade equipment to produce a film and the produced film was dried at a temperature of 80°C for 20 minutes to obtain an electrode sheet.

Using said electrode, an electric double layer capacitor as shown in Fig. 1 was produced (electrolytic solution containing 40% by weight of sulfuric acid), and when its internal resistance per unit capacity (ESR, equivalent series resistance at 1 kHz) was measured, it was 84.8 [$\text{m}\Omega/\text{F}$]. This electrode sheet could be handled a lone (without support device).

Example 2

Activated carbon, polyvinyl butyral constituting 5% by weight of the activated carbon as a polymeric binder having a hydrophilic group, butylphthalyl butylglycolate as a plasticizer constituting 0.5% by weight of polyvinyl butyral were vigorously stirred in a solvent and mixed to prepare a slurry.

In the example, a mixture of 1-methoxy-2-propanol and 2-(2-butoxy ethoxy) ethanol was used as a solvent, however, the solvent is not confined to any one. The viscosity of the slurry prepared was 2800 cP.

The slurry was processed by a doctor blade equipment to produce a film and the produced film was dried at a temperature of 80°C for 20 minutes to obtain an electrode sheet.

Using said electrode, an electric double layer capacitor as shown in Fig. 1 was produced (electrolytic

solution containing 40% by weight of sulfuric acid), and when its internal resistance per unit capacity (ESR, equivalent series resistance at 1 kHz) was measured, it was 61.7 [$\text{m}\Omega/\text{F}$]. As in the example 1, this electrode sheet could be handled alone.

Comparative Example 1

Activated carbon, polytetrafluoroethylene constituting 7% by weight of the activated carbon as a polymeric binder having no hydrophilic group, butylphthalyl butylglycolate as a plasticizer constituting 0.5% by weight of polyvinyl butyral were vigorously stirred in a solvent and mixed to prepare a slurry (N-methyl-2-pyrrolidone was used as a solvent).

The slurry was processed by a doctor blade equipment to produce a film and the produced film was dried at a temperature of 100°C for 20 minutes to obtain an electrode sheet.

Using this electrode, an electric double layer capacitor as shown in Fig. 1 was produced (electrolytic solution containing 40% by weight of sulfuric acid), and when its internal resistance per unit capacity (ESR, equivalent series resistance at 1 kHz) was measured, it was 102.5 [$\text{m}\Omega/\text{F}$].

Comparative Example 2

Activated carbon, polyvinyl butyral constituting 5% by weight of the activated carbon as a polymeric binder having a hydrophilic group were vigorously stirred in a solvent and mixed to prepare a slurry (as in the example 1, a mixture of 1-methyl-2-propanol and 2-(2-butoxyethoxy) ethanol was used as a solvent).

The slurry was processed by a doctor blade equipment to produce a film and the produced film was dried at a temperature of 80°C for 20 minutes to obtain an electrode sheet.

The electrode sheet was impossible to be handled alone and therefore the measurement of the internal resistance was not executed.

The comparison between Example 1 and Comparative Example demonstrates that the internal resistance of the aqueous solution electric double layer capacitor varies depending on the affinity of the binder used as an electrode to water, i.e., on whether the binder is hydrophilic or hydrophobic. Thus, the polymeric binder having a hydrophilic group is suitable as a binder of the aqueous solution electric double layer capacitor.

The comparison between Example 2 and Comparative Example 2 shows that an electrode sheet having an excellent mechanical strength can be obtained by adding a plasticizer even if less amount of the binder is used.

In the following the meritorious effects of the present invention is briefly summarized, but without limitative nature.

Namely, the present invention provides an aqueous

electric double layer capacitor having low internal resistance, uniform thickness of a film, wider area of a film, excellent easiness of forming films and mechanical strength. Such aqueous electric double layer capacitor of the present invention can be realized by using a polymer having a hydrophilic group compatible to an aqueous electrolytic solution as a binder and by reducing the amount of the polymeric binder by adding a plasticizer. 5

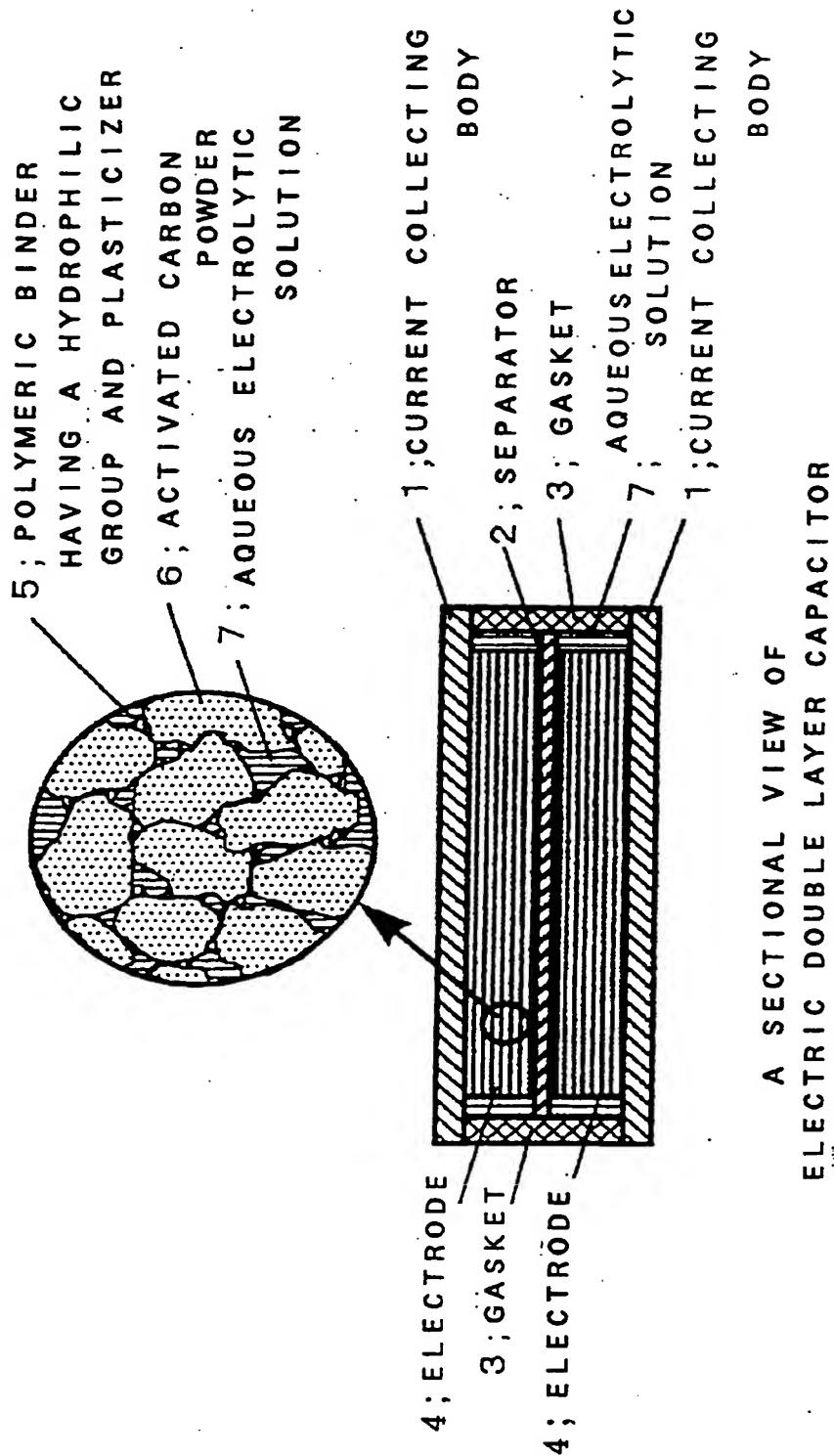
Claims 10

1. An electric double layer capacitor comprising activated carbon powder, a polymeric binder having a hydrophilic group and plasticizer. 15
2. The electric double layer capacitor as defined in claim 1, wherein said polymeric binder is selected from the group consisting of polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl butyral and polyvinyl acetate, as said polymeric binder having a hydrophilic group. 20
3. The electric double layer capacitor as defined in claim 2, wherein said plasticizer is selected from butylphthalyl butylglycolate. 25
4. The electric double layer capacitor as defined in claim 3, characterized by using an aqueous electrolytic solution. 30
5. The electric double layer capacitor comprising an electrode formed of a sheet, wherein the sheet is prepared by adding a polymeric binder having a hydrophilic group and a plasticizer to activated carbon powder and the resulting mixture is dried at a temperature which will not decompose said polymeric binder and said plasticizer to form said electrode sheet containing the polymeric binder having a hydrophilic group. 35
6. The electric double layer capacitor comprising the electrode defined in claim 5 as a polarizable electrode in an aqueous solution-electric double layer capacitor comprising current collecting bodies and polarizable electrodes which are disposed opposing to each other via a separator interposed therebetween. 40 45

50

55

FIG. 1



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-275747

(43)公開日 平成10年(1998)10月13日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 A

審査請求 有 請求項の数 6 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-94611

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

(22)出願日

平成 9 年(1997) 3 月28日

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72)発明者 栗原 淳子

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 坂田 幸治

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

(72)発明者 原田 学

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

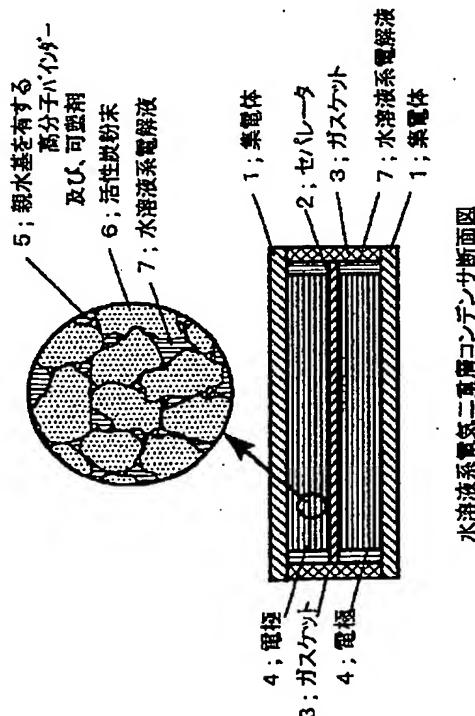
(74)代理人 弁理士 加藤 朝道

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

(57)【要約】

【課題】水溶液系電解液とのぬれ性がよく、内部抵抗が小さく、且つ均一で薄く大面積の製膜性・機械的強度に優れた水溶液系電気二重層コンデンサ用電極の提供。

【解決手段】活性炭粉末6、親水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤5を充分混合した後、薄膜に製膜・乾燥して電極4を作成する。高分子バインダーとして親水基を持つものを使用することにより、水溶液系電解液と電極とのぬれ性がよくなり、電解液と電極の接触抵抗を低減できる。また可塑剤を添加することによって、薄型電極を作成するために必要な高分子バインダーの量が低減でき、内部抵抗が小さくかつ薄型の水溶液系電気二重層コンデンサが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭粉末と親水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤からなる電極を用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項2】前記親水基を持つ高分子バインダーとしてポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート等から選ばれた高分子バインダーを用いたことを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項3】前記可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレート等から選ばれた可塑剤を用いたことを特徴とする請求項2記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項4】硫酸などの水溶液系の電解液を用いたことを特徴とする請求項3記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項5】活性炭粉末に親水基を持つ高分子バインダーを添加するとともに、可塑剤を添加し、前記高分子バインダー及び前記可塑剤が熱分解しない条件で乾燥して作製された電極シートが前記親水基を持つ高分子バインダーを含むようにしてなる電極を備えたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項6】集電体及び分極性電極をセパレータを介して対向配置して構成されてなる水溶液系電気二重層コンデンサにおいて、請求項5記載の電極を分極性電極として用いたことを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層コンデンサに関し、特に活性炭を電極に用いた水溶液系電気二重層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサ (electric double layer capacitor) は、導電性ゴムあるいは金属箔のような集電体上に活性炭からなる2個の電極を、イオン透過膜を介して対峙せしめ、硫酸イオンなどの電気二重層形成イオンを含む希硫酸等を電解液として用いた構成を有している。電解液としては、硫酸水溶液などの水溶液系電解液を用いるものと、プロピレンカーボネート、ナープチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドのような有機溶媒に電解質を添加した有機電解液系電解液を用いるものの2種類がある。電気二重層コンデンサにおける電解液の選択は、その性能を大きく左右するため非常に重要である。以下に、水溶液系の電解液を用いた電気二重層コンデンサと、有機溶媒系の電解液を用いた電気二重層コンデンサの特徴についてそれぞれ説明する。

【0003】まず水溶液系の電気二重層コンデンサの特徴であるが、その長所は、電解液の電気抵抗が低いために、電気二重層コンデンサ自身の内部抵抗を小さくすることができる、ということである。このため、大電流負荷放電を要する用途に適している。また、大気中の水分

を吸湿しても、特性上影響が無いために、外装が比較的簡単でよい、ことである。一方、水溶液系の短所は、水の電気分解が1.23Vで生ずるため、単セルあたりの耐電圧を水の電気分解電圧以下にする必要がある、ということである。このため、実際の製品の耐電圧は1V程度に設定されている。

【0004】次に、有機電解液系の特徴であるが、その長所は、有機溶媒の耐電圧が比較的高いために、単セルあたりの耐電圧が、3V前後と比較的高い、ことである。

一方、有機電解液系の短所は、電解液の電気抵抗が高いため、電気二重層コンデンサ自身の内部抵抗が比較的高い、ことである。また、大気中の水分を吸湿すると耐電圧の低下または、水の電気分解によるガスの発生が起るるために、使用環境下において水分の侵入を受けないような気密性の高い外装が必要である。

【0005】電気二重層コンデンサの電極材料としては、通常、活性炭が用いられ、粉末あるいは繊維状で使用される。

【0006】活性炭粉末を用いた電極としては、活性炭粉末と硫酸水溶液などの電解液を混合したペースト状の電極が使用してきた。この電極では、活性炭粉末同士の接触を保つために、電解液量の適量化および電極への加圧が必要である。

【0007】また、水溶液系では、特にパワー用途を中心に、活性炭粉末、ポリメタクリル酸メチルおよびフェノール樹脂粉末を混合し、熱硬化させた後、高温で炭化して得られるマクロポアとミクロポアを有する活性炭粉末/炭素複合材料が用いられている。しかし、この方法では、熱硬化時および高温での炭化時に、電極に熱が均一にかからなければ、薄い電極を作成しようとすると、電極が反ってしまう。この結果、活性炭粉末/炭素複合材料系では、数百ミクロン以下と薄く、且つ、大面積の電極を作成することは、難しい。

【0008】また、活性炭繊維を用いた電極は、通常、活性炭繊維を織った活性炭繊維布を用いているため、厚みが厚くなり、また、大面積の電極を作成することができなかった。

【0009】そこで、活性炭粉末とバインダーを混合して薄膜電極を作成することが、提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】分極性電極、および導電性接着剤に、バインダーを用いた電気二重層コンデンサの従来の技術について、以下に示す。

【0011】まず、プロピレンカーボネート、ナープチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの有機系溶媒を用いた有機電解液系電気二重層コンデンサ用電極として、活性炭と水溶性バインダーからフィルムを作成する例、および活性炭、水溶性バインダーと導電性付与剤からフィルムを作成する例が、特開平4-50 65814号公報に開示されている。

【0012】しかしながら、この従来の薄膜電極の形成方法には、次のような問題点がある。すなわち、一般に、バインダーとして用いる高分子は、電気的に絶縁性であるため、電極にバインダーを添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、ひいては電気二重層コンデンサの内部抵抗を増大させることになる。このため、活性炭に対するバインダーの添加量は、この観点から、少ないほど望ましいにもかかわらず、バインダーの添加量を低減する方法は、開示されていない。また、接触抵抗は電極と電解液、双方の性質に左右されることは当然のことであるが、この従来の技術（上記公報）では、有機溶媒系二重層コンデンサについてのみ言及されており、水溶液系電気二重層コンデンサについては、まったく検討されていない。

【0013】次に、分極性電極として、活性炭またはカーボンブラックとPTFE粉末の混合物、導電性接着剤として黒鉛またはカーボンブラックとバインダーの混合物を用いた例（特開昭62-200715号公報）や、分極性電極として繊維状カーボン材料、導電層として黒鉛またはカーボンブラック等とバインダーの混合物を用いた例（特開昭59-3915号公報）が挙げられる。これら従来の技術においては、バインダーは専ら導電性接着剤として電極と集電体を接着させるために使用されている。

【0014】このように、上記従来の技術では、電気二重層コンデンサ、特に水溶液系の電気二重層コンデンサにおいて、活性炭と高分子バインダーを用いた場合に、電極と水溶液系電解液とのぬれ性をよくすることにより、電極と水溶液系電解液との接触抵抗を低減し、コンデンサの内部抵抗を減少させることは、提案されていない。また、薄型の電極を作成するために加える高分子バインダーの添加量を減少させることも、これまで報告されていない。

【0015】そして、親水基を持つ高分子をバインダーとして用いる例として、セラミックコンデンサ用の内部電極用シート形成時に用いる例が報告されている（特開平8-111346号公報、特開平5-97504号公報、特開平4-186812号公報、特開平3-184206号公報）。しかし、グリーンシートを作成した後に、乾燥・焼結を行い、バインダーは熱分解してしまうため、最終製品には、バインダーは残らない。

【0016】この従来の技術においては、セラミックコンデンサ製造時のグリーンシートのハンドリング性を保つために、一時的に高分子バインダーとして親水基をもつポリビニルチラールを利用しているものである。

【0017】上記した従来の技術の問題点をまとめると下記記載の通りである。

【0018】(1) 第1の問題点は、水溶液系の電気二重層コンデンサ用薄型電極として、電解液とのぬれ性がよく、電解液と電極との接触抵抗が小さい電極が得られ

ていないことである。

【0019】その理由は、薄型電極を作成するためには、バインダーを使う必要があるが、バインダーとして用いられる高分子は、一般に、有機溶媒とのぬれ性はよいが、水溶液とのぬれ性はよくないためである。このため電極／電解液間の接触抵抗が水溶液系電解液の場合、有機溶媒系電解液より大きくなり、ひいては電気二重層コンデンサ自身の内部抵抗を増大させるためである。

【0020】(2) 第2の問題点は、高分子バインダー10を添加した薄型の電極において電極自身の抵抗が増大することである。電極の抵抗増大により、コンデンサ全体の内部抵抗も増大する。コンデンサ全体の内部抵抗が大きくなると、コンデンサの急速充電特性や大電流放電特性が悪化する。故に薄型電極を作成するために使用する高分子バインダーの添加量は、できる限り少なくする必要がある。

【0021】その理由は、一般に高分子バインダーは絶縁性であるため、高分子バインダーを添加すると、電極自身の抵抗を増大させ、コンデンサ全体の内部抵抗が増20大してしまうためである。

【0022】したがって、本発明は、上記従来技術の問題点を解消すべくなされたものであって、その目的は、水溶液系電解液とのぬれ性がよく、内部抵抗が小さく、且つ均一で薄く大面積の製膜性・機械的強度に優れた水溶液系電気二重層コンデンサ用電極の提供することにある。

【0023】
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の電気二重層コンデンサは、活性炭粉末と親30水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤からなる電極を用いたことを特徴とする。

【0024】本発明においては、前記親水基を持つ高分子バインダーとしてポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセテート等から選ばれた高分子バインダーを用いたことを特徴とする。

【0025】また、本発明においては、前記可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレート等から選ばれた可塑剤を用いたことを特徴とする。

【0026】さらに、本発明においては、硫酸などの水40溶液系の電解液を用いたことを特徴とする。

【0027】
【発明の実施の形態】本発明の実施の形態について以下に説明する。本発明の電気二重層コンデンサは、その好みの実施の形態において、活性炭粉末と親水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤からなる電極を用いたものである。まず、活性炭粉末、親水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤を、適当な溶媒中で充分攪拌混合してスラリーを調製する。調製したスラリーを、スクリーン印刷、ドクターブレード等の製膜装置により、略10～500ミクロン(μm)の薄膜電極シートに製膜す

る。得られた薄膜電極シートを、親水基を持つ高分子バインダーおよび可塑剤が熱分解しない温度で乾燥させて、水溶液系電気二重層コンデンサ用の電極（図1の4）とする。

【0028】上述の活性炭粉末（図1の5）、親水基を持つ高分子バインダー、および可塑剤（図1の6）からなる水溶液系電気二重層コンデンサ用電極（図1の4）は、活性炭粉末に親水基を持つ高分子バインダーを添加することにより、活性炭同士を強く接着し、薄型の電極を作成することができる。

【0029】一般に、バインダーとして用いられる高分子は、有機溶媒とのねれ性はよいが、水溶液とのねれ性はよくない。このため電極／電解液間の接触抵抗が水溶液系電解液の場合、有機溶媒系電解液より大きくなり、ひいては電気二重層コンデンサ自身の内部抵抗を増大させてしまう。

【0030】しかし、本発明の実施の形態においては、高分子バインダーとして親水基を持つものを選択すること、及び、この高分子バインダーが熱分解しない条件で乾燥を行うため電極シート乾燥後も高分子バインダーが存在することにより、水溶液系電解液と電極とのねれ性をよくすることができる。故に、電極と水溶液系電解液との接触抵抗を低減することができる。つまり、水溶液系電気二重層コンデンサにおいて親水基を持つ高分子をバインダーとして用いることにより、コンデンサ全体の内部抵抗を小さくすることができる。

【0031】また、一般に高分子バインダーは絶縁性であるため、高分子バインダーのみを添加した薄型の電極では、電極自身の抵抗が増大する。電極の抵抗増大により、コンデンサ全体の内部抵抗も増大することから、コンデンサの急速充電特性や大電流放電特性が悪化する。このため、薄型電極を作成するために使用する高分子バインダーの添加量は、できる限り少なくする必要がある。

【0032】本発明は、その好ましい実施の形態では、可塑剤を添加することにより高分子バインダーの添加量を減らすことができるため、電極自身の内部抵抗が小さくできる。

【0033】以上より、内部抵抗が小さく、膜厚が均一で、大面積化が容易に可能な、製膜性および機械的強度に優れた水溶液系電気二重層コンデンサ用薄型電極を得ることができる。

【0034】このように、本発明における親水基を持つ高分子バインダーは、親水基を持つことにより、水溶液系電解液と薄型電極の接触抵抗を低減する働きをする。よって、上記特開昭62-200715号公報や上記特開昭59-3915号公報に記載の上記従来例のバインダーとは全く異なるものである。

【0035】また親水基を持つ高分子をバインダーとして用いる従来例として説明した上記特開平8-1113

46号公報、特開平5-97504号公報、特開平4-186812号公報、特開平3-184206号公報は、前述したように、セラミックコンデンサ製造時のグリーンシートのハンドリング性を保つために、一時的に高分子バインダーとして親水基をもつポリビニルブチラールを利用しているもので、本発明のように、電気二重層コンデンサにおける電極としての利用を目的としたものではなく、本発明の構成要素である活性炭と高分子バインダー及び可塑剤からなる電極及び水溶液系電解液からなる電気二重層コンデンサとは、その構成要素が全く異なるものである。

【0036】本発明においては、高分子バインダーが熱分解しない条件で乾燥を行うため、電極シート乾燥後も高分子バインダーが活性炭同士を接着する働きをもち、薄型電極形成のみならず、電極の内部抵抗低減により薄型でかつ低抵抗の電気二重層コンデンサを実現するという作用効果を奏する。

【0037】

【実施例】上記した本発明の実施の形態について更に詳細に説明すべく、本発明の実施例を図面を参照して以下に説明する。本発明の実施例では、活性炭、親水基を持つ高分子バインダー、可塑剤を溶媒中で充分攪拌混合して、粘度数百～数千cpのスラリーを得る。高分子バインダーの添加量は、3～30wt%以下、可塑剤の添加量は、高分子バインダーに対して0.1～10wt%がよい。スラリーを調製するための溶媒は、高分子バインダーが溶解する溶媒であれば、特に限定されないが、例えば、1-メトキシ-2-プロパノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールなどのアルコール溶媒が、

30挙げられる。

【0038】得られたスラリーを、スクリーン印刷、ドクターブレード等により10～500ミクロンの薄膜に製膜した電極を、高分子バインダー及び可塑剤が熱分解しない温度で乾燥させて、電極シートを作成する。

【0039】この電極シート、集電体（図1の1）、セパレータ（図1の2）を所定の大きさにし、水溶液系の電解液を注入することにより、図1に示すような電気二重層コンデンサを得る。なお、図1には、電気二重層コンデンサの断面と電極4の部分拡大図が示されている。

40【0040】本発明の各種実施例を以下に説明する。

【0041】【実施例1】活性炭粉末、親水基を持つ高分子バインダーとしてポリビニルブチラールを活性炭重量に対して7wt%、可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレートをポリビニルブチラール重量に対して0.5wt%添加して、溶媒中で充分攪拌混合することによりスラリーを調製した。本実施例では、1-メトキシ-2-プロパノールと2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールの混合溶媒を用いたが、溶媒は特に限定されない。調製したスラリーの粘度は3000cpであった。

50

【0042】スラリーをドクターブレード装置にて製膜後、80℃で20分間乾燥して電極シートを得た。

【0043】この電極を用いて、図1に示すような電気二重層コンデンサを作成し（電解液は40wt%硫酸である）、単位容量あたりの内部抵抗（1kHzでのESR；equivalent series resistance）を測定したところ、84.8[mΩ/F]であった。また、この電極シートのみでのハンドリングが可能であった。

【0044】【実施例2】活性炭粉末、親水基を持つ高分子バインダーとしてポリビニルブチラールを活性炭重量に対して5wt%、可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレートをポリビニルブチラール重量に対して0.5wt%添加して、溶媒中で充分攪拌混合することによりスラリーを調製した。本実施例では、1-メトキシ-2-プロパノールと2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールの混合溶媒を用いたが、溶媒は特に限定されない。調製したスラリーの粘度は2800cpであった。

【0045】スラリーをドクターブレード装置にて製膜後、80℃で20分間乾燥して電極シートを得た。

【0046】この電極を用いて、図1に示すような電気二重層コンデンサを作成し（電解液は40wt%硫酸である）、単位容量あたりの内部抵抗（1kHzでのESR）を測定したところ、61.7[mΩ/F]であった。

【0047】また、実施例1と同様に、この電極シートのみでのハンドリングが可能であった。

【0048】【比較例1】活性炭粉末、親水基を持たない高分子バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを活性炭重量に対して7wt%添加し、可塑剤としてブチルフタリルブチルグリコレートをポリビニルブチラール重量に対して0.5wt%添加して、溶媒中で充分攪拌混合することによりスラリーを調製した（溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンを用いた）。

【0049】スラリーをドクターブレード装置にて製膜後、100℃で20分間乾燥して電極シートを得た。

【0050】この電極を用いて、図1に示すような電気二重層コンデンサを作成し（電解液は40wt%硫酸である）、単位容量あたりの内部抵抗（1kHzでのESR）を測定したところ、102.5[mΩ/F]であった。

【0051】【比較例2】活性炭粉末、親水基を持つ高分子バインダーとしてポリビニルブチラールを活性炭重量に対して5wt%添加して、溶媒中で充分攪拌混合することによりスラリーを調製した（実施例と同様、1-メチル-2-プロパノールと2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールの混合溶媒を用いた）。

【0052】スラリーをドクターブレード装置にて製膜後、80℃で20分間乾燥して電極シートを得た。

【0053】電極シートのみのハンドリングは不可であったため、内部抵抗の測定は行っていない。

【0054】実施例1および比較例1との比較より、水溶液系電気二重層コンデンサにおいて、電極に用いるバインダーの水に対する親和性、すなわちそのバインダーが親水性であるか、または疎水性であるかにより、コンデンサの内部抵抗が異なる。このため、水溶液系電気二重層コンデンサのバインダーとしては、親水基を持つ高分子バインダーが適している。

【0055】また実施例2および比較例2との比較より、可塑剤を添加するとバインダー量が少なくても機械的強度に優れた電極シートが得られることがわかる。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、内部抵抗が小さく、均一で薄く、大面積が可能かつ製膜性・機械的強度に優れた水溶液系電気二重層コンデンサ用電極が、容易に得られるようになった。

【0057】その理由は、本発明においては、水溶液系電解液とのなじみがよい親水基を持つ高分子をバインダーとして用いたこと、および可塑剤を添加することにより高分子バインダーの添加量を少なくすることが可能になるからである。

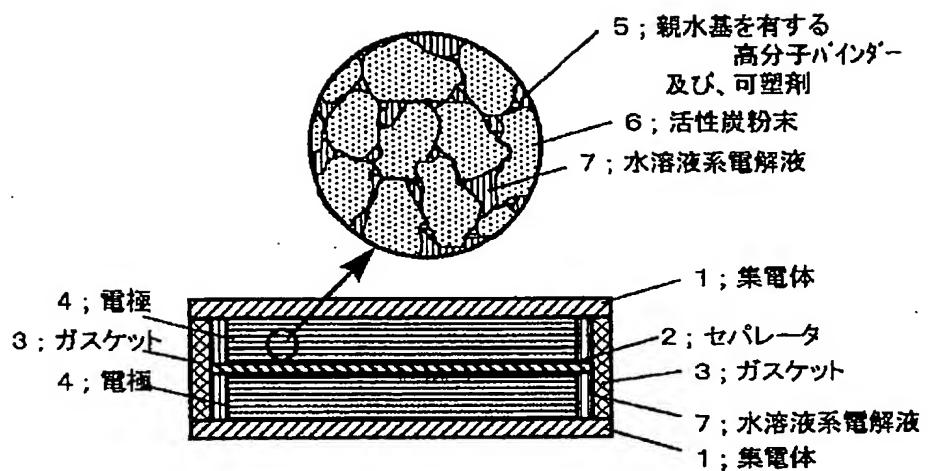
【図面の簡単な説明】

【図1】電気二重層コンデンサの断面図である。

【符号の説明】

- 1 集電体
- 2 セパレータ
- 3 ガスケット
- 4 電極
- 5 親水基を有する高分子バインダー及び可塑剤
- 6 活性炭粉末
- 7 水溶液系電解液

【図1】



水溶液系電気二重層コンデンサ断面図